

Compito B

1. Una soluzione 0.0917 M di nitrito di sodio NaA ha un pH di 8.15. Sapendo che l'acido nitroso HA è un acido debole monoprotico, determinarne la K_A e calcolare il volume di HCl 0.1000 M che deve essere aggiunto a 500 mL della soluzione di NaA per preparare una soluzione tampone a pH = 3.80.
2. Calcolare la quantità (in grammi) di $MgCl_2$ che è necessario aggiungere ad 1.000 L di acqua pura al fine di evitare il congelamento della soluzione fino a $-6.00\text{ }^\circ\text{C}$. Per l'acqua, $K_{cr} = 1.86\text{ }^\circ\text{C Kg mol}^{-1}$.
3. Determinare la solubilità del fluoruro di magnesio MgF_2 ($K_{ps} = 7.4 \times 10^{-11}$) in acqua pura ed in una soluzione acquosa tamponata a pH = 3.00, sapendo che per HF la costante di dissociazione acida $K_A = 7.1 \times 10^{-4}$.
4. In un recipiente chiuso indeformabile del volume di 4.50 L vengono introdotti 6.30 g di carbonato di magnesio $MgCO_3$ e la temperatura viene portata a 550°C . In queste condizioni, $MgCO_3$ si decompone e la pressione di CO_2 nel recipiente è pari a 390 torr. Determinare K_P e K_C in queste condizioni e la pressione nel recipiente se l'esperimento viene ripetuto utilizzando 0.548 g di $MgCO_3$.
5. Scrivere l'ossidazione che si produce nella cella:
 $Pt | SO_4^{2-} (8.00 \times 10^{-2} M), SO_3^{2-} (5.00 \times 10^{-3} M), OH^- (0.75 M) || AuCl_4^- (1.00 \times 10^{-1} M), Cl^- (0.50 M), | Au$
Calcolare il potenziale erogato sapendo che $E^0_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}} = -0.930\text{ V}$ e $E^0_{AuCl_4^-/Au} = +1.00\text{ V}$.
6. Descrivere il diagramma di fase dell'acqua e le sue peculiarità. Partendo dal punto con coordinate $T = 450\text{ K}$ e $P = 1.00\text{ atm}$, prevedere come evolvono le fasi in un campione di acqua man mano che la temperatura viene diminuita a pressione costante fino a 200 K.

Masse atomiche:

C 12.0107 g/mol

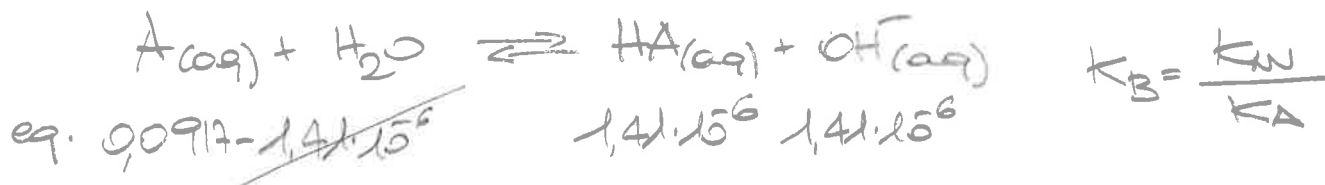
O 15.9994 g/mol

Mg 24.3050 g/mol

Cl 35.453 g/mol

2^a PROVA in ITINERE - A.A. 2019/2020

COMPITO B



Nella soluzione di nitrito di sodio:

$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{(14-\text{pH})} = 10^{(14-8,15)} = 1,41 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

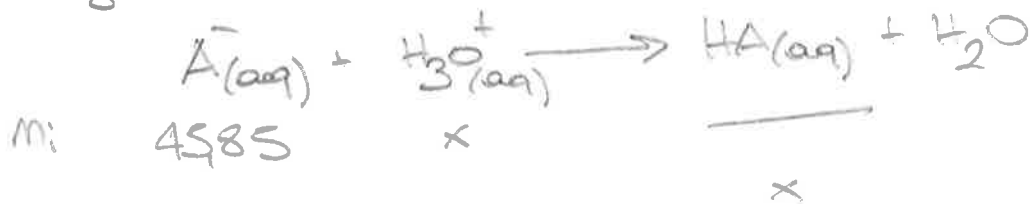
$K_B = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{(1,41 \cdot 10^{-6})^2}{0,0917} = 2,17 \cdot 10^{-11}$

$K_A = \frac{K_W}{K_B} = \frac{10^{-14}}{2,17 \cdot 10^{-11}} = 4,61 \cdot 10^{-4}$

Per aggiunta di HCl, si ha la formazione di un tampone:

$n_{\text{A}^-, \text{in}} = V_{\text{NaA}} \cdot M_{\text{NaA}} = 500 \cdot 0,0917 = 45,85 \text{ mmol}$

$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = n_{\text{HCl}} = x$



m: 4585 x

m_f: 4585-x

Nel tampone, la variazione del numero di moli di A^- e di HA è trascurabile rispetto ai valori iniziali:



Ceq $\frac{x}{V}$

$\frac{4585-x}{V} \cdot 10^{-\text{pH}}$

$$K_A = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{10^{-pH} \cdot \frac{45,85-x}{x}}{\frac{x}{x}} = 10^{-3,80} \cdot \frac{45,85-x}{x}$$

$$1,58 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{45,85-x}{x} = 4,61 \cdot 10^{-4}$$

$$45,85-x = \frac{4,61}{1,58} x = 2,92 x$$

$$45,85 = 3,92 x$$

$$x = \frac{45,85}{3,92} = 11,7 \text{ mmol}$$

$$V_{HCl} = \frac{m_{HCl}}{M_{HCl}} = \frac{11,7}{91000} = 117 \text{ mL}$$



$MgCl_2$ è un elettrolita forte ($\alpha = 1$, $\nu = 3$)

Quindi: $i = 1 + \alpha(\nu - 1) = 1 + 1(3 - 1) = 3$

$$\Delta T_{cr} = i \cdot K_{cr} \cdot m_{MgCl_2}$$

$$m_{MgCl_2} = \frac{6,00}{3 \cdot 1,86} = 1,075 \text{ mol kg}_{H_2O}^{-1}$$

$$m_{MgCl_2} = m_{MgCl_2} \cdot G_{H_2O}^{kg} = 1,075 \cdot 1,000 = 1,075 \text{ mol}$$

$$G_{MgCl_2} = m_{MgCl_2} \cdot MM_{MgCl_2} = 1,075 \cdot (24,3050 + 35,453 \cdot 2) = 102,4 \text{ g}$$

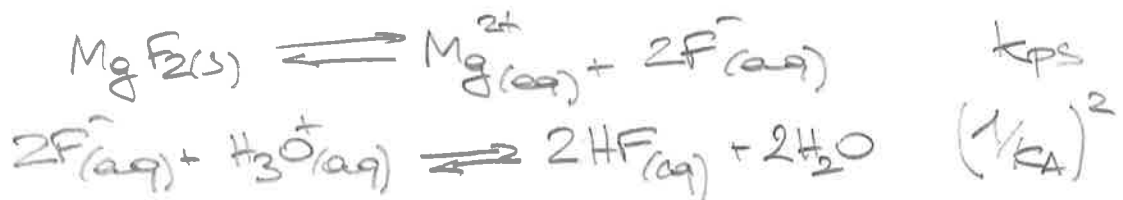
Es. 3 - Solubilità in acqua pura:



$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{F}^{-}]^2 = s \cdot (2s)^2 = 4s^3 = 7,4 \cdot 10^{-11}$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{7,4 \cdot 10^{-11}}{4}} = 2,64 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

- Solubilità in soluzione tamponata a pH = 3,00



$$K = \frac{K_{ps}}{K_A^2} = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{HF}]^2}{[\text{H}_3\text{O}^{+}]^2} = \frac{x(2x)^2}{(10^{-\text{pH}})^2}$$

$$\frac{4x^3}{10^{-3,00 \cdot 2}} = \frac{7,4 \cdot 10^{-11}}{(7,1 \cdot 10^{-4})^2} = 1,47 \cdot 10^{-4}$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{1,47 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-6}}{4}} = 3,32 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$



Per verificare se la pressione osservata nel recipiente è effettivamente quella di equilibrio, devo verificare di avere una quantità di MgCO_3 adeguata a produrre CO_2 sufficiente a raggiungerla.

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{pV}{RT} = \frac{390/760 \cdot 4,50}{0,0821(273,15 + 550)} = 0,0342 \text{ mol}$$

Questo è il numero minimo di moli di MgCO_3 che devono essere presenti all'inizio dell'esperimento per raggiungere l'equilibrio tra le 3 fasi.

$$\begin{aligned} G_{\text{MgCO}_3, \text{min}} &= n_{\text{MgCO}_3, \text{min}} \cdot MM_{\text{MgCO}_3} \\ &= 0,0342 \cdot (24,3050 + 12,0106 + 15,9994 \cdot 3) = 2,88 \text{ g} \end{aligned}$$

1° caso: 6,30 g MgCO_3 : la quantità è sufficiente per raggiungere l'equilibrio e:

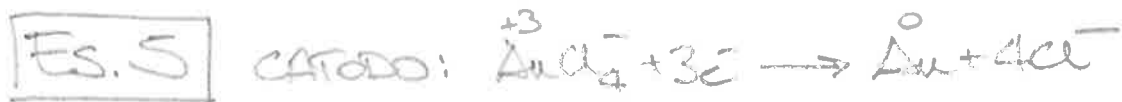
$$K_p = P_{\text{CO}_2} = \frac{390}{760} = 0,513$$

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}} = \frac{0,513}{[0,0821 \cdot (273,15 + 550)]^1} = 7,59 \cdot 10^{-3}$$

2° caso: 0,54 g MgCO_3 : la quantità non è sufficiente a raggiungere l'equilibrio, tutto MgCO_3 si decompone in MgO e CO_2 .

$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{MgCO}_3} = \frac{G_{\text{MgCO}_3}}{MM_{\text{MgCO}_3}} = \frac{0,568}{24,3050 + 12,0106 + 15,9994 \cdot 3} = 6,74 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2} RT}{V} = \frac{6,74 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0821 \cdot (273,15 + 550)}{4,50} = 0,101 \text{ atm}$$



$$E_c = E_{AuCl_4^-/Au}^{\circ} + \frac{0,0591}{3} \log \frac{[AuCl_4^-]}{[Cl^-]^4}$$

$$= 1,00 + \frac{0,0591}{3} \log \frac{1,00 \cdot 10^{-1}}{(0,50)^4} = 1,004 \text{ V}$$



$$E_A = E_{SO_4^{2-}/SO_3^{2-}}^{\circ} + \frac{0,0591}{2} \log \frac{[SO_4^{2-}]}{[SO_3^{2-}][OH^-]^2}$$

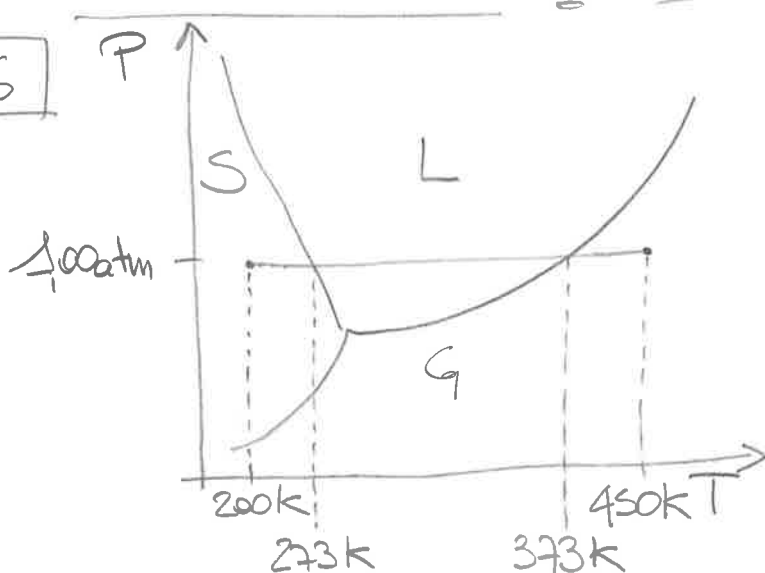
$$= -0,930 + \frac{0,0591}{2} \log \frac{800 \cdot 10^{-2}}{5,00 \cdot 10^{-3} (0,95)^2} = -0,887 \text{ V}$$

$$\Delta E = E_c - E_A = 1,004 - (-0,887) = 1,891 \text{ V}$$

Per bilanciare la redox, la semireazione all'anodo va ribaltata e moltiplicata per 3 mentre la semireazione al catodo va moltiplicata per 2.



Es. 6



Il diagramma di fase di una sostanza pura è un grafico sul piano PT in cui ogni punto identifica lo stato di aggregazione della sostanza in condizioni di equilibrio. Le curve rappresentate sul grafico corrispondono alle condizioni di PT in cui le due fasi coesistono

in equilibrio tra loro. Il punto triplo è un punto particolare in cui, a determinati valori di P e T, le 3 fasi coesistono. La particolarità del diagramma di fase dell'acqua è

quella di avere la curva di equilibrio solido/liquido con pendenza negativa. Ciò è dovuto al fatto che la densità di H_2O solida è minore di quella di H_2O liquida.

In condizioni di $P = 1,00$ atm costante:

- a 450 K , H_2O è gassosa.
- diminuendo T , a $373,15\text{ K}$ si interseca la curva di equilibrio L/G: sottraendo calore, avviene una transizione di fase e H_2O condensa.
- diminuendo T , a $273,15\text{ K}$ si interseca la curva di equilibrio S/L: sottraendo calore, avviene la transizione di fase e H_2O solidifica.
- diminuendo ancora T , H_2O solida viene raffreddata fino a 200 K .